

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01L 21/30

H01L 21/31 G03F 7/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97123495.7

[43]公开日 1999年7月7日

[11]公开号 CN 1221971A

[22]申请日 97.12.31 [21]申请号 97123495.7

[71]申请人 三菱电机株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 石桥健夫 南出安由美 丰岛利之
片山圭一[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

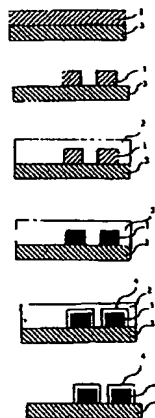
代理人 王永刚

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 半导体器件及其制造方法

[57]摘要

在半导体器件层上形成能产生酸的第一抗蚀剂图形。在第一抗蚀剂图形上形成在有酸存在的情况下能发生交联反应的第二抗蚀剂层。然后,通过来自所述第一抗蚀剂的酸的作用在所述第二抗蚀剂层与所述第一抗蚀剂的交界部分形成交联膜。然后去掉所述第二抗蚀剂的未交联部分,形成微细间隔的抗蚀剂图形。利用所述的微细间隔抗蚀剂图形作为掩模刻蚀该半导体器件层,形成微间距或微孔。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种制造半导体器件的方法，包括以下步骤：

形成第一抗蚀剂图形，在半导体器件层上产生酸；

在所述第一抗蚀剂上形成第二抗蚀剂层，第二抗蚀剂层在有酸存在的情况下发生交联反应；

通过来自第一抗蚀剂的酸的作用在与所述第一抗蚀剂接触的所述第二抗蚀剂部分形成交联膜；

除掉所述第二抗蚀剂的未交联部分，形成抗蚀剂图形；

利用所述抗蚀剂图形作掩模刻蚀所述半导体器件。

2.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中所述第一抗蚀剂的图形和所述第二抗蚀剂层被加热以形成所述交联膜。

3.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中所述第一抗蚀剂的图形由曝光时产生酸的抗蚀剂组成。

4.根据权利要求3的制造半导体器件的方法，其中所述第一抗蚀剂的图形仅在其上的预定区域进行选择曝光。

5.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中所述第一抗蚀剂的图形由其中含有酸的抗蚀剂形成。

6.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中第一抗蚀剂的所述图形由用酸液进行了表面处理的抗蚀剂形成。

7.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中所述第一抗蚀剂的图形由包含酚醛树脂及萘醌二叠氮系光敏剂的混合物组成。

8.根据权利要求7的制造半导体器件的方法，其中所述第一抗蚀剂的图形还包括作为酸发生剂的氯甲基三嗪。

9.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中所述第一抗蚀剂的所述图形进一步由包含作为光致酸发生剂的聚羟基苯乙烯衍生物和铵盐的混合物组成。

10.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中所述第二抗蚀剂层由包含在有酸存在的情况下发生交联反应的交联剂的抗蚀剂组成。

11.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中所述第二抗蚀剂层由选自下面材料组成的组：聚乙烯醇缩乙醛，聚乙烯醇缩乙醛与甲氧基羟甲基脲的混合物，聚乙烯醇缩乙醛与甲氧基羟甲基蜜胺的混合物，或甲氧基羟甲基蜜胺与聚丙烯基胺的混合物。

12.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中用于所述第二抗蚀剂的溶剂选自纯水或纯水与醇类的混合物，该溶剂能溶解原料聚合物及可交联化合物，不能溶解所述第一抗蚀剂，具有高溶解度参数，用于所述第二抗蚀剂的液态显影剂选自纯水或碱性水溶液。

13.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中用于所述第二抗蚀剂的溶剂和液态显影剂选自能溶解原料聚合物及可交联化合物、不能溶解所述第一抗蚀剂、具有较低溶解度参数的有机溶剂。

14.根据权利要求1的制造半导体器件的方法，其中所述第一抗蚀剂选自由可交联化合物、酸发生剂及原料聚合物组成的负性抗蚀剂。

15.半导体器件，用根据权利要求1所述的制造半导体器件的方法制造。

说明书

半导体器件及其制造方法

本发明涉及利用微细隔离的抗蚀剂图形制造半导体器件的方法，并涉及根据该方法制造的半导体器件。本发明尤其涉及制作微细隔离的抗蚀剂图形的方法，在半导体制造过程中形成隔离尺寸或开口尺寸缩小的抗蚀剂图形。

随着半导体器件集成度的提高，要求制作过程中的连线宽度和隔离宽度愈来愈细小。一般用光刻技术制作抗蚀剂图形，并用抗蚀剂图形作掩模刻蚀各种类型的底层薄膜来生成微细图形。

就这个意义来说，作为微细加工的出发点，光刻技术非常重要。光刻技术包括抗蚀剂涂布，掩模对中，曝光及显影。由于曝光波长的限制，这种技术限制了微细化程度。

如上所述，使用常规的光刻技术时，很难形成超越波长限制的微细抗蚀剂图形。

本发明提供一种用微细间隔抗蚀剂图形缩小技术制造半导体器件的方法，也提供根据此方法制造的半导体器件。本发明尤其提供一种形成微细间隔缩小的抗蚀剂图形的方法，用该方法能形成超越波长限制的图形。

根据本发明的一个方面，在制造半导体器件的方法中，形成能在半导体器件层上产生酸的第一抗蚀剂图形。在第一抗蚀剂上形成存在酸的情况下发生交联反应的第二抗蚀剂层。在与第一抗蚀剂接触的第二抗蚀剂区域形成交联膜。由于来自第一抗蚀剂的酸的作用形成交联膜。第二抗蚀剂没有交联的部分被去除，形成抗蚀剂图形。然后，利用抗蚀剂图形作掩模刻蚀半导体器件层。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，第一抗蚀剂图形及第二抗蚀剂层被加热形成交联膜。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，第一抗蚀

剂图形由曝光时能产生酸的抗蚀剂组成。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，只有第一抗蚀剂图形的预定区域选择性地曝光。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，第一抗蚀剂图形由其中含有酸的抗蚀剂组成。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，第一抗蚀剂图形由用酸液进行了表面处理的抗蚀剂组成。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，第一抗蚀剂图形由酚醛树脂(novolac-based resin)和萘醌二叠氮(naphthoquinone diazide)光敏剂的混合物组成。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，第一抗蚀剂图形还包括作为酸发生剂的氯甲基三嗪(chloro-methyl-triazine)。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，第一抗蚀剂图形由聚羟基苯乙烯(poly-hydroxy-styrene)衍生物及鎓盐(onium salt)作为光致酸发生剂的混合物形成。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，第二抗蚀剂层由包含抗蚀剂的交联剂组成，该交联剂能在有酸存在的情况下发生交联反应。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，第二抗蚀剂层由选自下面组中的一种材料组成：聚乙烯醇缩乙醛(polyvinyl acetal)，聚乙烯醇缩乙醛和甲氧基羟甲基脲(methoxy-methylol-urea)的混合物，聚乙烯醇缩乙醛和甲氧基羟甲基蜜胺(methoxy-methylol-melamine)的混合物，或甲氧基羟甲基蜜胺(methoxy-methylol-melamine)与聚丙烯基胺(polyallyl-amine)的混合物。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，用于第二抗蚀剂的溶剂选自纯水或纯水与醇类的混合物。该溶剂能溶解原料聚合物与交联化合物，不能溶解第一抗蚀剂，并具有很高的溶解度参数。用于第二抗蚀剂的液态显影剂选自纯水或碱性水溶液。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，用于第二

抗蚀剂的溶剂和液态显影剂选自能溶解原料聚合物及可交联化合物、不能溶解第一抗蚀剂、具有较低溶解度参数的有机溶剂。

根据本发明的另一个方面，在制造半导体器件的方法中，第一抗蚀剂选自自由可交联化合物、酸发生剂及原料聚合物的混合物组成的负性抗蚀剂。

参考下面的详细描述及附图可以很容易较完整地认识并较好地理解本发明及其具有的许多醒目的优点。

图 1(a)表示根据本发明形成微细间隔抗蚀剂图形的用于孔的掩模图形；

图 1(b)表示根据本发明形成微细间隔抗蚀剂图形的用于间距的掩模图形；

图 2(a) - 2(f)说明根据本发明的第一实施方式形成微细间隔抗蚀剂图形的方法的工艺流程；

图 3(a) - 3(e)说明根据本发明的第二实施方式形成微细间隔抗蚀剂图形的方法的工艺流程；

图 4(a) - 4(g)说明根据本发明的第三实施方式形成微细间隔抗蚀剂图形的方法的工艺流程；

参考附图描述本发明的第一到第三实施方式，在全部附图中相同的参考数字代表同一个或相应的部分。

第一实施方式

图 1(a)和图 1(b)表示用于形成本发明所说明的微细间隔抗蚀剂图形的掩模图形。更具体地说，图 1(a)是用于微孔的掩模图形 100，图 1(b)是用于微间距的掩模图形 200。图 2(a) - 2(f)用来说明根据本发明的第一实施方式形成微细间隔抗蚀剂图形的方法的工艺流程图；参考图 1(a)和图 1(b)，及图 2(a)至图 2(f)，图中描述了形成微细间隔抗蚀剂图形的方法及根据本发明的第一实施方式制造半导体器件的方法。

开始如图 2(a)所示，在半导体基片 3 上涂敷通过光辐射能从中产生酸的第一光致抗蚀剂 1(例如，厚约 0.7 微米)。预烘第一光致抗蚀剂 1(在 70 - 100 °C 下热处理约 1 分钟)，然后利用水银灯发射的 g 线或 i 线通

过具有如图 1(a)或图 1(b)所示的图形的掩模曝光(例如相应于约 200mJ/cm² 的曝光时间)。如果需要,要对曝过光的光致抗蚀剂进行曝光后烘(PEB)的热处理(例如 100 - 130 ℃ 的 PEB 温度),因此提高了光致抗蚀剂的分辨率。然后用约百分之二重量比的四甲基氢氧化铵 TMAH(tetra-methyl-ammonium hydroxide)稀释水溶液显影。图 2(b)表示形成的抗蚀剂 1 的图形。

如果必要,也可以进行显影后烘(例如在约 110 ℃ 的温度下的后烘)。该热处理影响后续的混合反应,应该在适宜的温度下进行。除了使用能产生酸的抗蚀剂 1 外,以上过程类似于根据已知的抗蚀剂工艺形成抗蚀剂图形的过程。

形成了图 2(b)所示的图形后,在半导体基片 3 上形成如图 2(c)所示的第二抗蚀剂 2,它包含在有酸存在的情况下可交联的、能溶解在不能溶解第一抗蚀剂 1 的溶剂内的可交联化合物。

注意,用于溶解第二抗蚀剂的溶剂不允许第一抗蚀剂的图形溶解于其内,这一点很重要。为了形成第二抗蚀剂,使用水(纯水),或水(纯水)与醇类(例如异丙醇(isopropyl alcohol(IPA)))的混合物。

对于第二抗蚀剂,可以使用水溶性的聚乙烯醇缩乙醛。也可以使用聚乙烯醇缩乙醛和甲氧基羟甲基脲(methoxy-methylol-urea)的混合物,聚乙烯醇缩乙醛和甲氧基羟甲基蜜胺(methoxy-methylol-melamine)的混合物,以及甲氧基羟甲基蜜胺(methoxy-methylol-melamine)与聚丙烯基胺(polyallyl-amine)的混合物。这些混合物都由抗蚀剂材料和可交联化合物,或交联剂组成。

如果有必要,也可以在作为原料聚合物的以上成分中加入丙烯酸聚合物,聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl-pyrrolidone),聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)等。

如果有必要,可以对涂敷的第二抗蚀剂 2 进行预烘(例如约 85 ℃)。该热处理影响后续的混合反应,应该在适宜的温度下进行。

下一步如图 2(d)所示,半导体基片 3 的整个表面在水银灯的 g 线或 i 线下曝光(例如相应于约 200 - 1000mJ/cm² 的曝光时间),因此使第一

抗蚀剂 1 产生酸。根据本实施方式，涂敷了第二抗蚀剂 2 后，基片 3 曝光，使得在第一抗蚀剂 1 中产生酸。

应注意的是，除了整个半导体基片 3 曝光外，也可以用曝光掩模选择性曝光。曝光掩模允许需要的部分以这种方式单独选择性曝光，使第二抗蚀剂被分成未交联的区域和在与第一抗蚀剂图形 1 交界处的交联区域。

下一步如图 2(e)所示，对半导体基片 3 进行热处理(60 - 130 °C)，因而使酸从第一抗蚀剂 1 的各个部分向第二抗蚀剂 2 扩散。这引起第二抗蚀剂 2 在与第一抗蚀剂 1 的交界面上发生交联反应(例如烘烤温度/时间 = 60 - 130 °C/90 秒)。借助于此，通过交联反应在第二抗蚀剂 2 中形成覆盖着第一抗蚀剂部分 1 的交联层 4。

接下来如图(f)所示，用液态显影剂(例如水或 TMAH 溶液)显影，去除未交联区域的第二抗蚀剂 2。通过上述处理，可以得到孔的直径或间隔宽度都缩小的抗蚀剂图形。更具体地说，当第一抗蚀剂图形中间隔的宽度为 0.4 μm ，第二抗蚀剂的涂敷厚度是 400nm(4000 埃)时，形成的交联层(混合层)厚 0.1 μm 。分离了第二抗蚀剂的未交联区域后，最终的抗蚀剂图形的间隔宽度为 0.3 μm 。

在图 2(a) - 图 2(f)所示的制造方法中描述了通过曝光从第一抗蚀剂 1 产生酸。本发明的发明人发现，聚乙烯醇缩乙醛用作第二抗蚀剂 2 时，不用为了产生酸而曝光，在适宜的温度(例如烘烤温度)下对图形进行热处理(例如 150 °C)，与第一抗蚀剂图形的界面被交联。这种情况下，最好用水(纯水)作溶剂。

图 2(a) - 图 2(f)说明了在半导体基片 3 上形成的微细间隔抗蚀剂部分的图形。不必说明的是，依据半导体器件的制作工艺，该图形可以作在诸如氧化硅膜的绝缘层上或作在诸如多晶硅膜的导电层上。简言之，该图形可以作在所需要的任何其它类型的基片上。为了得到半导体器件，用形成的微细间隔抗蚀剂图形作为掩模刻蚀各种类型的底层薄膜，因此在底层膜中形成微间距或微孔。

这样根据本发明令第一抗蚀剂 1 曝光，由于其上覆盖着第二抗蚀剂

2, 所以通过控制曝光可以精确控制第一抗蚀剂 1 中产生的酸的多少。这样就能精确控制反应层 4 的厚度。通过调节加热及交联时间(混合烘烤时间), 交联层的厚度可以控制在其期望值。

此外, 如果用适宜的曝光掩模来对半导体基片进行选择性的曝光, 以分成曝光的区域和未曝光区域, 就可能在与第一抗蚀剂图形的边界部分的第二抗蚀剂图形的曝光区域中形成交联区域。类似地, 如果用适宜的曝光掩模来选择性的对半导体基片进行曝光, 则在非曝光的区域, 就可能形成未交联区域。这允许同一个半导体基片上形成不同尺寸的微孔和微间距。

在实现本发明时, 用于第二抗蚀剂 2 的溶剂是一种不能溶解第一抗蚀剂 1 的溶剂。这利于在以后的步骤中产生的酸的扩散。

在本发明的第一实施方式中, 最好用酚醛树脂(novolac-based resin)作为原料, 用萘醌二叠氮(naphthoquinone diazide)光敏剂作为酸发生剂, 从其混合物形成正性抗蚀剂。要注意到, 萘醌二叠氮(naphthoquinone diazide)光敏剂通常在曝光的情况下产生茚羧酸(indene carboxylic acids), 用于制造半导体器件。这种光敏剂的具体例子包括 1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸(1,2-naphthoquinonediazido-5-sulfonic acid)和羟基(hydroxy)化合物构成的酯化物。也可以使用在曝光时能产生磺酸的 1,2-萘醌二叠氮-4-磺酸(1,2-naphthoquinonediazido-4-sulfonic acid)和羟基(hydroxy)化合物构成的酯化物。

最好用加入了三嗪(triazine)酸发生剂的酚醛树脂/萘醌二叠氮(novolac/naphthoquinone diazide)系光敏剂的混合物组成的正性抗蚀剂作为第一抗蚀剂。三嗪(triazine)系酸发生剂的例子包括三氯甲基三嗪(trichloromethyl-triazine)。

此外最好用另外一类正性抗蚀剂作为第一抗蚀剂。这种正性抗蚀剂由作为原料的聚羟基苯乙烯酯(polyhydroxystyrene)衍生物和作为光致酸发生剂的𬝓盐(onium salt)的混合物组成。聚羟基苯乙烯酯衍生物的例子包括聚羟基苯乙烯酯与全丁氧基羧酸(tert-butoxycarboxylic acid)的酯化物。

本发明第一实施方式所用的第二抗蚀剂的溶剂最好是纯水或纯水与醇类的混合溶剂。该溶剂应能溶解原料聚合物及可交联化合物的混合物，不能溶解第一抗蚀剂，并具有很高的溶解度参数(SP)。在后一种情况下，混合溶剂最好包含以水作为溶剂时不超过 10 % 的醇类，例如异丙醇(isopropyl alcohol(IPA)), 乙醇(ethyl alcohol(EtOH))等。由于第一抗蚀剂的溶解度参数(SP)为中等，因此最好使用这种溶解度参数(SP)高的溶剂。所用的醇类最好包含异丙醇(isopropyl alcohol)。

又，作为第二抗蚀剂的溶剂，最好用能溶解原料聚合物及可交联化合物的混合物，不能溶解第一抗蚀剂，具有较低溶解度参数(SP)的有机溶剂。如上所述，由于第一抗蚀剂 1 的溶解度参数为中等，使用低溶解度参数(SP)的有机溶剂对此目的有用。该有机溶剂的最好例子是氯苯(chlorobenzene)、苯(benzene)、正己烷(n-hexane)、环己烷(cyclohexane)等。

至于第二抗蚀剂，最好使用能溶于水的聚乙烯醇缩乙醛。聚乙烯醇缩乙醛是一种由于酸的作用能发生交联反应的抗蚀剂材料。由于藉助酸能自身交联，因此不必向聚乙烯醇缩乙醛中加入任何可交联化合物。当然，可以向聚乙烯醇缩乙醛中加入作为可交联化合物的甲氧基羟甲基脲或甲氧基羟甲基蜜胺。这里聚乙烯醇缩乙醛形成第二抗蚀剂，通过适当温度的热处理，在与第一抗蚀剂图形的交界面发生交联反应。因此不必为了产生酸而曝光。在这种情况下，如上所述，用于聚乙烯醇缩乙醛的溶剂可以是水(纯水)。

第二抗蚀剂可以由聚乙烯醇缩乙醛与甲氧基羟甲基脲或甲氧基羟甲基蜜胺的混合物组成。此外，第二抗蚀剂也可以由甲氧基羟甲基蜜胺与聚丙烯基胺的混合物组成。该混合物包括抗蚀剂材料和交联剂。

总之，第二抗蚀剂中可以包含的交联剂包括脲或蜜胺衍生物，例如甲氧基羟甲基脲或甲氧基羟甲基蜜胺。

从以上描述可以明显看出，在有酸存在时能发生交联反应的第二抗蚀剂包含本身作为可交联混合物或材料的抗蚀剂材料。在有酸存在时能发生交联反应的第二抗蚀剂也包含作为抗蚀剂材料的化合物及作为

可交联剂的可交联化合物的混合物。

如果必要，可以加入聚丙烯酸系聚合物，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯醇等作为原料聚合物。

以上描述了第一抗蚀剂是正性的抗蚀剂图形的形成。在第一实施方式中，第一抗蚀剂不仅局限于是正性抗蚀剂。在本发明的范围内，也可以使用负性抗蚀剂。在本发明的实践中所用的负性抗蚀剂可以由例如以下成分构成的混合物组成：包含诸如甲氧基羟甲基脲或甲氧基羟甲基蜜胺的蜜胺衍生物、有机卤素系酸发生剂的可交联化合物，以及诸如聚羟基苯乙烯、酚醛树脂等的原料聚合物。

第二实施方式

下面的图 3(a)-3(e)说明根据本发明的第二实施方式形成微细间隔抗蚀剂图形的方法。参考图 1(a),1(b),及图 3(a)-3(e)，阐述根据第二实施方式描述的形成微细间隔抗蚀剂图形的方法，及用该抗蚀剂图形制造半导体器件的方法。

如图 3(a)所示，包含少量酸性材料的第一光致抗蚀剂 11 覆盖在半导体基片 3 上。预烘第一光致抗蚀剂 1(在温度为 $70 - 100^{\circ}\text{C}$ 下热处理)，然后用水银灯的 g 线或 i 线通过具有如图 1(a)或 1(b)所示图形的掩模对其进行曝光。图 3(b)表示经过图 3(a)的步骤后形成的第一抗蚀剂图形 11。

如果有必要，进行曝光后烘的热处理(温度为 $100 - 130^{\circ}\text{C}$)，以改进光致抗蚀剂的分辨率，然后用含约 2% 的 TMAH 的稀释水溶液进行显影。

然后，如果有必要可以进行显影后烘。该热处理对后续的混合反应有影响，应该在适宜的温度下进行。除了在本发明的实践中用含有酸的抗蚀剂外，这些步骤与已知的抗蚀剂图形形成过程相同。

形成了如图 3(b)所示的图形后，在半导体基片(图片)3 上形成如图 3(c)所示的第二抗蚀剂 12，第二抗蚀剂中包含有酸存在的情况下可交联的可交联化合物，并能溶解于不能溶解第一抗蚀剂 11 的溶剂中。

用于溶解第二抗蚀剂的溶剂不会溶解第一抗蚀剂图形，这一点很重

要。例如用于第二抗蚀剂的溶剂为水(纯水)或水(纯水)与醇类的混合物, 例如异丙醇(isopropyl alcohol)。

与第一实施方式相同, 用可溶于水的聚乙烯醇缩乙醛作为本实施方式中的第二抗蚀剂 12。此外, 聚乙烯醇缩乙醛与甲氧基羟甲基脲或甲氧基羟甲基蜜胺的混合物, 以及甲氧基羟甲基蜜胺与聚丙烯基胺的混合物都可以作为第二抗蚀剂。这些混合物由抗蚀剂材料及可交联化合物, 或交联剂组成。第二抗蚀剂中的交联剂通常包含蜜胺衍生物, 例如甲氧基羟甲基蜜胺。

如果必要, 可以象第一实施方式一样加入聚丙烯酸系聚合物, 聚乙烯吡咯烷酮, 聚乙烯醇作为原料。

如果必要, 在形成第二抗蚀剂 12 后, 该抗蚀剂可以被预烘。该热处理影响后续的混合反应, 应该在适宜的温度下进行。

接着如图 3(d)所示, 对半导体基片 3 进行热处理(温度为 60 - 130 °C), 使包含在第一抗蚀剂 11 中的少量酸性物质扩散。这使得在第一抗蚀剂部分 11 的交界面附近的第二抗蚀剂 12 发生交联反应。由此, 在覆盖着第一抗蚀剂 11 的第二抗蚀剂 12 中形成交联层 14。

然后, 如图 3(e)所示, 用液态显影剂, 例如水或 TMAH 溶液进行显影, 除掉第二抗蚀剂 12 的未交联部分。这样, 可能得到孔直径或间隔宽度缩小的抗蚀剂图形。

从上面的描述很明显看出, 根据本发明的第二实施方式, 由于不能溶解第一抗蚀剂 11 的溶剂用于形成第二抗蚀剂 12, 因此通过后续的热处理产生的酸很容易扩散到第二抗蚀剂中去。

第二实施方式中的第一抗蚀剂 11 不必进行曝光以产生酸, 但是在抗蚀剂膜 11 中含有酸。对抗蚀剂膜 11 进行热处理产生酸, 酸扩散产生交联。第一抗蚀剂中含有的酸最好是低分子量的羧酸(carboxylic acids)。

应该注意到, 第一实施方式中所用的第一抗蚀剂材料与第二抗蚀剂材料也可用于第二实施方式。

通过在各种类型的半导体基片上形成这种类型的微细间隔抗蚀剂图

形作为掩模，在第一实施方式中的在半导体基片上制作微间距或微孔的这种方法是可行的。

第三实施方式

图 4(a)-4(g)是根据本发明的第三实施方式形成微细抗蚀剂图形的方法的流程图。参考图 1(a), 1(b),及图 4(a)-4(g), 描述根据第三实施方式形成微细间隔抗蚀剂图形的方法及用该抗蚀剂图形制造半导体器件的方法。

如图 4(a)所示在半导体基片 3 上形成第一光刻抗蚀剂 21。在对其预烘(在 $70 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理约 1 分钟)后, 用具有如图 1(a)或 1(b)所示图形的掩模, 将光致抗蚀剂 21 在水银灯的 g 线或 i 线下曝光。如果必要, 对该光致抗蚀剂 21 进行曝光后烘($100-130\text{ }^{\circ}\text{C}$)的热处理, 以改进其分辨率, 然后用含约 2wt % 的四甲基氢氧化铵(TMAH) 的稀释水溶液进行显影。图 4(b)表示第一抗蚀剂的最终图形 21。

然后, 如果有必要可以进行显影后烘。该热处理对后续的混合反应有影响, 应该在适宜的温度下进行。这些步骤与根据已知的抗蚀剂形成工艺的制作过程相同。

形成了如图 4(b)所示的图形后, 将半导体基片(圆片)3 用酸性溶液浸渍, 如图 4(c)所示。这种浸渍可以通过普通的搅拌显影方法完成。也可以喷洒酸溶液。既可以使用有机酸也可以使用无机酸作为酸溶液。最好用低浓度的醋酸。在此步骤中, 酸被第一抗蚀剂图形 21 的表面吸收, 形成含有酸的薄层。然后如图 4(d)所示, 用纯水冲洗该表面。

然后在第一抗蚀剂图形 21 上涂布第二抗蚀剂 22, 如图 4(e)所示, 第二抗蚀剂中包含有酸存在的情况下能交联、能溶解于不会溶解第一抗蚀剂 21 的溶剂中的可交联化合物。

用于溶解第二抗蚀剂的溶剂不会溶解第一抗蚀剂图形, 这一点很重要。例如溶剂包括水(纯水)或水(纯水)与例如异丙醇的醇类的混合溶液。

与前述实施方式相同, 用聚乙烯醇缩乙醛作为第二抗蚀剂。聚乙烯醇缩乙醛是通过酸的作用能发生交联反应的抗蚀剂材料。此外, 聚乙

烯醇缩乙醛与甲氧基羟甲基脲或甲氧基羟甲基蜜胺的混合物，以及甲氧基羟甲基蜜胺与聚丙烯基胺的混合物都可以组成第二抗蚀剂。这些混合物由抗蚀剂材料及交联材料组成。

第二抗蚀剂中的交联剂通常可以是蜜胺衍生物，例如甲氧基羟甲基蜜胺。

如果必要，可以加入聚丙烯酸系聚合物，聚乙烯吡咯烷酮和聚乙烯醇作为原料聚合物。

如果必要，在涂敷了第二抗蚀剂 22 后，该抗蚀剂可以被预烘。该热处理影响后续的混合反应或交联反应，应该在适宜的温度下进行。

接着如图 4(f)所示，对半导体基片 3 进行烘烤(温度为 60 - 130 °C)，使得在有来自抗蚀剂 21 的酸存在的情况下，在第二抗蚀剂 22 与抗蚀剂 21 间的交界面附近发生交联反应。结果在覆盖着抗蚀剂 21 的每一部分的第二抗蚀剂 22 中形成交联层 4。

然后，如图 4(g)所示，用例如水或 TMAH 溶液的液态显影剂进行显影，除掉第二抗蚀剂 22 的未交联部分。最终得到的抗蚀剂图形有缩小的孔直径或间隔宽度。

根据本发明的第三实施方式，通过曝光在第一抗蚀剂中产生酸的任何步骤都是不必要的。在本实施方式中，在形成第二抗蚀剂膜前用酸性溶液对第一抗蚀剂进行表面处理。然后进行热处理，使酸扩散，因而在第二抗蚀剂中产生交联。

在第三实施方式中，第一光致抗蚀剂 21 可以是例如第一实施方式中所用的由酚醛树脂/萘醌二叠氮系或对羟基苯乙烯(para-hydroxystyrene)衍生物与光致酸发生剂(例如鎓盐(onium salts))的混合物组成的正性抗蚀剂。

第一实施方式中所用的第一抗蚀剂与第二抗蚀剂的其它材料也可用于第三实施方式。

通过在各种类型的半导体基片上形成这种类型的微细间隔抗蚀剂图形作为掩模，在第一实施方式中的在半导体基片上制作微间距或微孔的这种方法是可行的。

上面的详细描述根据本发明提供了用来制作微细图形的形成微细间隔抗蚀剂图形的方法，使得能制造超越波长限制的微细图形，例如微间距或微孔图形。结果可以形成直径小于常规工艺的抗蚀剂的孔的图形，或间隔宽度小于常规工艺的抗蚀剂的间距的图形。

用这样形成的微细间隔抗蚀剂图形作为掩模，可以在半导体基片上形成微间隔的间距或孔。此外使用上述方法时，可以得到孔和间距相互微细间隔开的半导体器件。

根据对以上技术的讲述很明显可以看出，本发明可能会有大量其它的改进和变化。因此可以通过在此具体描述以外的方式实践本发明，这也在附加的权利要求的范围内，这应该被理解。

图 1(a)

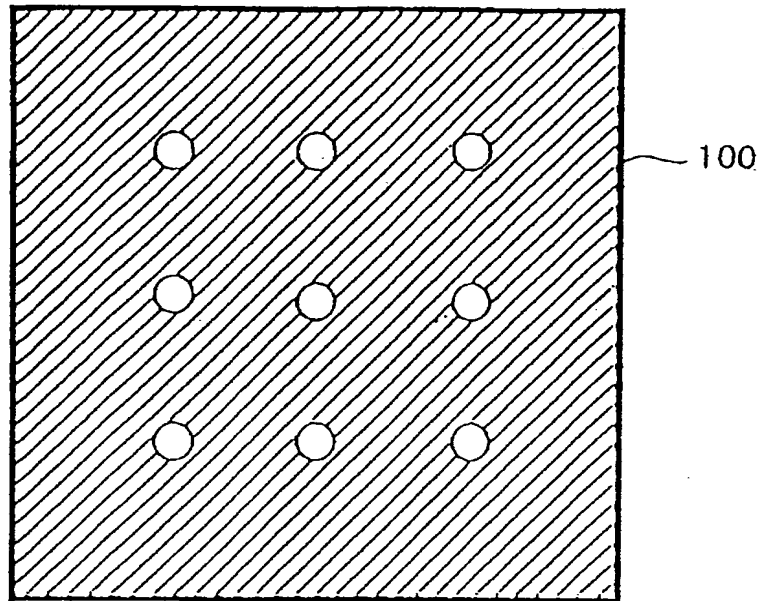


图 1(b)

